

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

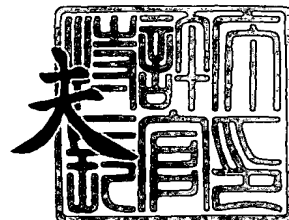
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 1 8 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 1 8 2 1]

出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 5 2 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 JSR10646
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 12/26
C09K 11/06
H05B 33/14

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 安田 博幸

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 白木 真司

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 梁 涛

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
【氏名】 槇田 穰

【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 J S R 株式会社

【代理人】
【識別番号】 100078754
【弁理士】
【氏名又は名称】 大井 正彦

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 015196
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0111576

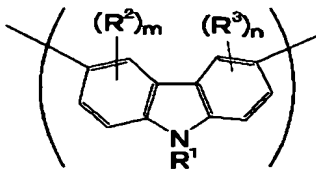
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式（1-a）で表される構造単位と、下記一般式（1-b）で表される構造単位とを主鎖に有することを特徴とする重合体。

【化 1】

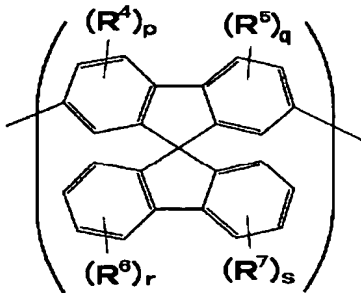
一般式(1-a)



〔式中、R¹ はアルキル基または芳香族基を示し、芳香族基は置換されていてもいなくてもよい。R² および R³ はそれぞれ 1 価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。m は 0～3 の整数であり、n は 0～3 の整数である。〕

【化 2】

一般式(1-b)



〔式中、R⁴ および R⁵ はそれぞれ 1 価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよく、R⁶ および R⁷ はそれぞれ 1 価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。p は 0～3 の整数であり、q は 0～3 の整数であり、r は 0～4 の整数であり、s は 0～4 の整数である。〕

【請求項 2】

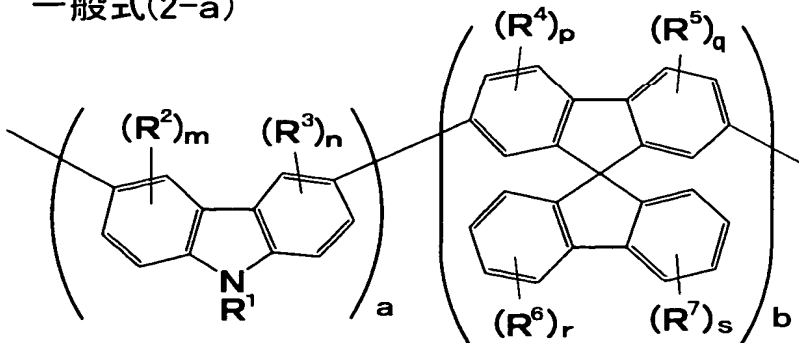
請求項 1 に記載の重合体であって、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するために用いられることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体。

【請求項 3】

重合体が下記一般式（2-a）で表される構造単位を含有してなることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体。

【化 3】

一般式(2-a)



〔式中、 R^1 はアルキル基または芳香族基を示し、芳香族基は置換されていてもいなくてもよい。 R^2 および R^3 はそれぞれ 1 価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 R^4 および R^5 はそれぞれ 1 価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよく、 R^6 および R^7 はそれぞれ 1 価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 m は 0～3 の整数であり、 n は 0～3 の整数であり、 p は 0～3 の整数であり、 q は 0～3 の整数であり、 r は 0～4 の整数であり、 s は 0～4 の整数であり、また、 a および b は繰り返し数である。〕

【請求項 4】

一般式 (2-a) における繰り返し数 a と b との比 (b/a) の値が 1～5 であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体。

【請求項 5】

重合体が、反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基から選択される 2 個の官能基を有すると共に、カルバゾールに由来する骨格構造を有する単量体と、反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基から選択される 2 個の官能基を有すると共に、スピロフルオレンに由来する骨格構造を有する単量体とを、パラジウム触媒の存在下においてカップリング反応させることにより得られるものであることを特徴とする請求項 2 乃至請求項 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体。

【請求項 6】

重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 5000～1000000 である請求項 2 乃至請求項 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体。

【請求項 7】

請求項 2 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体よりなる重合体成分と、三重項発光材料であるイリジウム錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物。

【請求項 8】

請求項 2 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体により形成された、発光層または電荷輸送層としての機能を有する機能性有機層を備えてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物により形成された、発光層または電荷輸送層としての機能を有する機能性有機層を備えてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

ホールブロック層を備えてなることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】重合体、有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体および有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物、並びに有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な重合体、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するために用いられる重合体および有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物、並びに有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）は、直流電圧によって駆動することが可能であること、自己発光素子であるため視野角が広くて視認性が高いこと、応答速度が速いことなどの優れた特性を有することから、次世代の表示素子として期待されており、その研究が活発に行われている。

このような有機EL素子としては、陽極と陰極との間に有機材料よりなる発光層が形成された単層構造のもの、陽極と発光層との間に正孔輸送層を有する構造のもの、陰極と発光層との間に電子輸送層を有するものなどの多層構造のものが知られている。これらの有機EL素子は、いずれも、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、発光層において再結合することによって発光するものである。

【0003】

かかる有機EL素子において、発光層、電子もしくは正孔などの電荷を輸送する電荷輸送層などの機能性有機材料層を形成する方法としては、有機材料を真空蒸着によって形成する乾式法、並びに、有機材料が溶解されてなる溶液を塗布して乾燥することによって形成する湿式法が知られている。これらのうち、乾式法は、工程が煩雑で大量生産に適用することが困難であり、また、面積の大きい層を形成するには限界がある。これに対して、湿式法においては、工程が比較的簡単で大量生産に対応することが可能であり、例えばインクジェット法によれば面積の大きい機能性有機材料層を容易に形成することができる。従って、湿式法は、以上の利点を有するため、乾式法に比較して有利である。

【0004】

一方、有機EL素子の発光層を構成する機能性有機材料層は、高い発光輝度が得られるものであることが要求されている。そして、最近においては、高い発光輝度を実現するために、有機EL素子の発光に、励起状態である三重項状態の分子などのエネルギーを利用することが試みられている。具体的には、このような構成を有する有機EL素子によれば、従来から有機EL素子の外部量子効率の限界値と考えられていた5%を超え、8%の外部量子効率を得られることが報告されている（例えば、非特許文献1参照。）。

しかしながら、この有機EL素子は低分子量の材料で構成されており、また、例えば蒸着法などの乾式法によって形成されるものであることから、物理的耐久性および熱的耐久性が小さい、という問題がある。

【0005】

また、三重項状態の分子などのエネルギーを利用した有機EL素子として、例えばイリジウム金属錯体とポリビニルカルバゾールとオキサジアゾールとからなる組成物を用い、湿式法によって発光層が形成されてなるものが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

この有機EL素子は、発光層中に低分子量のオキサジアゾールが含有されることとなるが、この低分子量のオキサジアゾールは、連続駆動した場合に発生するジュール熱に対する安定性が小さく、従って連続駆動において安定的な発光を得ることができない、という問題がある。

【0006】

【非特許文献1】「アプライドフィジックスレターズ (Applied Physics Letters)」, 1999年, 第75巻, p. 4

【特許文献1】特開2001-257076号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、例えば有機エレクトロルミネッセンス素子の形成材料として好適である新規な重合体、湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体および有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

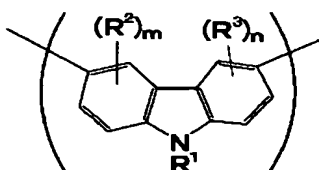
【0008】

本発明の重合体は、下記一般式(1-a)で表される構造単位と、下記一般式(1-b)で表される構造単位とを主鎖に有することを特徴とする。

【0009】

【化1】

一般式(1-a)



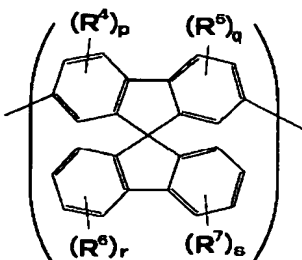
【0010】

上記一般式(1-a)において、R¹ はアルキル基または芳香族基を示し、芳香族基は置換されていてもいなくてもよい。R² およびR³ はそれぞれ1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。mは0～3の整数であり、nは0～3の整数である。

【0011】

【化2】

一般式(1-b)



【0012】

上記一般式(1-b)において、R⁴ およびR⁵ はそれぞれ1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよく、R⁶ およびR⁷ は、それぞれ1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。pは0～3の整数であり、qは0～3の整数であり、rは0～4の整数であり、sは0～4の整数である。

【0013】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、上記の重合体であって、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するために用いられることを特徴とする。

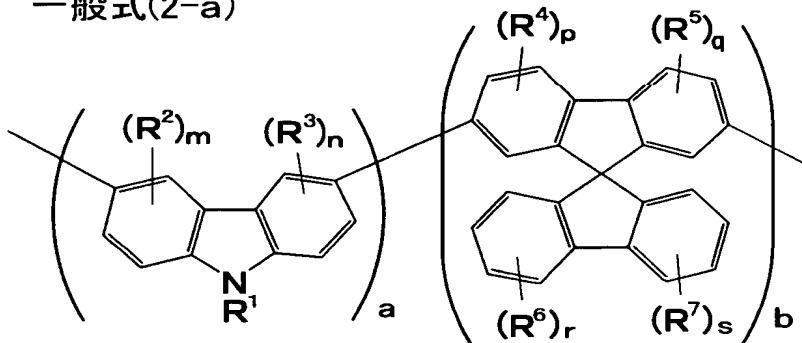
【0014】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、重合体が下記一般式(2-a)で表される構造単位を含有してなるものとすることができる。

【0015】

【化3】

一般式(2-a)



【0016】

上記一般式(2-a)において、 R^1 はアルキル基または芳香族基を示し、芳香族基は置換されていてもいなくてもよい。 R^2 および R^3 はそれぞれ1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 R^4 および R^5 はそれぞれ1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよく、 R^6 および R^7 はそれぞれ1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 m は0～3の整数であり、 n は0～3の整数であり、 p は0～3の整数であり、 q は0～3の整数であり、 r は0～4の整数であり、 s は0～4の整数であり、また、 a および b は繰り返し数である。

【0017】

ここで、一般式(2-a)における繰り返し数 a と b との比 (b/a) の値が1～5であることが好ましい。

【0018】

以上の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、重合体が、反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基から選択される官能基を2個有すると共に、カルバゾールに由来する骨格構造を有する単量体と、反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基から選択される官能基を2個有すると共に、スピロフルオレンに由来する骨格構造を有する単量体とを、パラジウム触媒の存在下においてカップリング反応させることにより得られるものであることが好ましい。

【0019】

以上において、重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が5000～1000000であることが好ましい。

【0020】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物は、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体よりなる重合体成分と、三重項発光材料であるイリジウム錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなることを特徴とする。

【0021】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体により形成された、発光層または電荷輸送層としての機能を有する機能性有機層を備えてなることを特徴とする。

【0022】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物により形成された、発光層または電荷輸送層としての機能を有する機

能性有機層を備えてなることを特徴とする。

【0023】

以上において、有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホールブロック層を備えてなることが好ましい。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子の形成用として好適な重合体が提供される。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体によれば、当該形成用材料が特定の構造単位を含有してなる特定の共役系重合体よりなるものであることにより、発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光が得られる薄膜状の有機エレクトロルミネッセンス素子を、湿式法によって容易に形成することができる。

【0025】

また、当該有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体よりなる重合体成分を、三重項発光材料であるイリジウム錯体化合物よりなる錯体成分と組み合わせることにより、湿式法によって薄膜を容易に形成することができる有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物を得ることができる。そして、当該重合体組成物によれば、発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

＜有機EL素子形成用重合体＞

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、有機EL素子を構成するために用いられるものであり、上記一般式(1-a)で表される構造単位(以下、「カルバゾール構造単位」ともいう。)と、上記一般式(1-b)で表される構造単位(以下、「スピロフルオレン構造単位」ともいう。)とを主鎖に有する共役系重合体(以下、「特定の共役系重合体」ともいう。)よりなるものである。

ここに、特定の共役系重合体は、カルバゾール構造単位と、スピロフルオレン構造単位とによるランダム共重合体、ブロック共重合体および交互共重合体のいずれであってもよい。

【0027】

カルバゾール構造単位を表す一般式(1-a)において、 R^1 は、アルキル基および、置換基を有するまたは有さない1～3環の芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基またはキシリレン基等)を示し、特に炭素数2～8のアルキル基であることが好ましい。

【0028】

R^2 および R^3 は、それぞれ独立に1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよいが、同一のものであることが好ましい。

R^2 および R^3 に係る1価の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基などが挙げられる。

【0029】

mおよびnは、それぞれ独立に0～3の整数を示し、特に、mおよびnともに0であることが好ましい。mまたはnが0であるときは、置換基がなくて水素原子が結合していることを意味する。

【0030】

以上より、カルバゾール構造単位の好ましい具体例としては、 R^1 がオクチル基、mおよびnがともに0である構造単位を挙げることができる。

【0031】

スピロフルオレン構造単位を表す一般式(1-b)において、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよいが、同一のものであることが好ましい。

R^4 および R^5 で示される1価の有機基としては、例えば炭素数1~22のアルキル基、炭素数2~20のヘテロアリール基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20の芳香族アミノ基、炭素数1~20のニトリル基などが挙げられ、特に、*t*-ブチル基、ジフェニルアミノ基、トリル基、メトキシ基またはシアノ基が好ましい。

また、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子をヘテロ原子として有する炭素数1~30の芳香族ヘテロ環基であってもよく、このような芳香族ヘテロ環基としては、例えばピリジル基、チオフェン基、オキサジアゾリル基が挙げられる。

【0032】

p および *q* は、それぞれ独立に0~3の整数を示し、特に *p* および *q* とともに0であることが好ましい。*p* または *q* が0であるときは、置換基がなくて水素原子が結合していることを意味する。

【0033】

また、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に1価の有機基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよいが、同一のものであることが好ましい。

R^6 および R^7 で示される1価の有機基としては、上記 R^4 および R^5 として用いることができる基が挙げられ、特に、*t*-ブチル基、ジフェニルアミノ基、トリル基、メトキシ基またはシアノ基が好ましい。

【0034】

r および *s* は、それぞれ独立に0~4の整数を示し、特に *r* および *s* とともに1であることが好ましい。ここで、*r* または *s* が0であるときは、置換基がなくて水素原子が結合していることを意味する。

【0035】

スピロフルオレン構造単位の好ましい具体例としては、*p* および *q* がともに0であり、 R^6 および R^7 がともに*t*-ブチル基であり、*r* および *s* がともに1である構造単位を挙げることができる。

【0036】

特定の共役系重合体の好ましい具体例としては、上記の一般式(2-a)で表される構造単位を含有してなるものを挙げることができる。そして、特定の共役系重合体が一般式(2-a)で表される構造単位を含有してなるものである場合に、そのカルバゾール構造単位数に係る繰り返し数である*a*と、スピロフルオレン構造単位数に係る繰り返し数*b*との比(*b*/*a*)の値が1~5、好ましくは1.1~5、特に好ましくは1.5~3とされる。

【0037】

特定の共役系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が5000~1000000、特に10000~500000であることが好ましい。この重量平均分子量が5000未満である場合には、耐熱性、薄膜状態における安定性、および機械的強度が不十分となるおそれがあるため好ましくない。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られる重合体組成物の溶液粘度が著しく高いものになりやすく、有機EL素子の製造においてハンドリング性が低下するおそれがあるため好ましくない。

また、特定の共役系重合体の分子量分布は、5以下であることが好ましい。

【0038】

このような特定の共役系重合体は、例えば、Organometallics 3, 1261 (1984)において開示されている方法(以下、「スズキ法」ともいう。)などによって生成することができる。

ここに、スズキ法によって生成される特定の共役系重合体は、例えば一般式(2-a)で表される構造単位を含有してなる交互共重合体となる。

【0039】

スズキ法によれば、2個の特定の官能基を有すると共に、カルバゾールに由来する骨格構造を有する単量体(以下、「カルバゾール骨格単量体」ともいう。)と、2個の特定の官能基を有すると共に、スピロフルオレンに由来する骨格構造を有する単量体(以下、「スピロフルオレン骨格単量体」ともいう。)とを、反応溶媒中において塩基化合物およびパラジウム触媒の存在下においてカップリング反応させることにより、特定の共役系重合体が生成される。

ここに、「特定の官能基」とは、反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基を示す。

【0040】

スズキ法におけるカルバゾール骨格単量体およびスピロフルオレン骨格単量体の組み合わせとしては、下記の(1)～(4)の4通りが挙げられる。

(1) カルバゾール骨格単量体としての2個の反応性ハロゲン化物官能基を有する化合物と、スピロフルオレン骨格単量体としての2個のホウ素誘導体官能基を有する化合物との組み合わせ。

(2) カルバゾール骨格単量体としての2個のホウ素誘導体官能基を有する化合物と、スピロフルオレン骨格単量体としての2個の反応性ハロゲン化物官能基を有する化合物との組み合わせ。

(3) カルバゾール骨格単量体としての2個の反応性ハロゲン化物官能基を有する化合物と、スピロフルオレン骨格単量体としての2個のホウ素誘導体官能基を有する化合物および2個の反応性ハロゲン化物官能基を有する化合物との組み合わせ。

(4) カルバゾール骨格単量体としての反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基を有する化合物と、スピロフルオレン骨格単量体としての反応性ハロゲン化物官能基およびホウ素誘導体官能基を有する化合物との組み合わせ。

【0041】

カルバゾール骨格単量体においては、2個の特定の官能基は、それぞれ位置番号3および6の炭素原子に結合されていることが好ましい。

スピロフルオレン骨格単量体においては、2個の特定の官能基は、それぞれ位置番号2および7の炭素原子に結合されていることが好ましい。

【0042】

反応性ハロゲン化物官能基としては、 $-Cl$ 基、 $-Br$ 基、 $-I$ 基、トリフレート($CF_3SO_3^-$)に由来する基、トシラートに由来する基またはメシラートに由来する基が挙げられる。

これらの中では、 $-Br$ 基または $-I$ 基が好ましい。

【0043】

ホウ素誘導体官能基としては、式 $-B(OH_2)$ で表されるボロン酸基、ボロン酸エステル基、ボラン基が挙げられる。

ボロン酸エステル基としては、式 $-B(OR^9)(OR^{10})$ で表される基、または式 $-B(OR^{11}O)$ で表される基が好ましい。

ボラン基としては、式 $-BR^{12}R^{13}$ で表される基が好ましい。

【0044】

ここに、ボロン酸エステル基に係る R^9 は、炭素数が1～6のアルキル基であり、置換されていてもいなくてもよい。

R^{10} は、水素原子または炭素数が1～6のアルキル基であり、置換されていてもいなくてもよい。

R^{11} は、式中の $(OR^{11}O)$ が5員環または6員環のエステル環となるような2価の炭化水素基であり、具体的には、炭素数が2または3のアルキレン基、オルトフェニレン基またはメタフェニレン基であることが好ましい。なお、これらアルキレン基およびフェニ

レン基は置換されていてもいなくてもよい。

【0045】

このような構成のボロン酸エステル基として好ましい基には、例えば炭素数が1～6のアルコール、ピナコール等のエタンジオール、プロパンジオールまたは1, 2-ジヒドロキシベンゼン等のオルト芳香族ジオールと、対応するボロン酸とのエステル化による生成物に由来の基が含まれる。

【0046】

ボラン基に係る R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に炭素数が1～6のアルキル基であり、置換されていてもいなくてもよい。

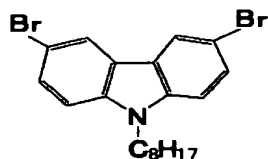
【0047】

スズキ法に供されるカルバゾール骨格単量体の好ましい具体例としては下記の式(A)で表される化合物を、スピロフルオレン骨格単量体の好ましい具体例としては下記の式(B)および式(C)で表される化合物を挙げることができる。

【0048】

【化5】

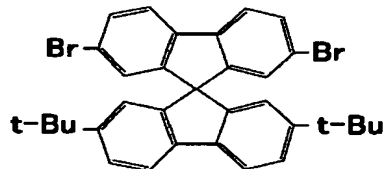
式(A)



【0049】

【化6】

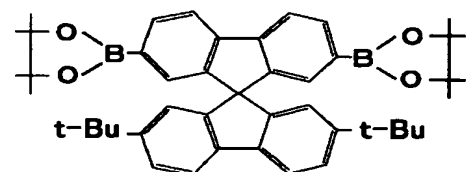
式(B)



【0050】

【化7】

式(C)



【0051】

反応溶媒としては、水、不活性有機溶剤または水と不活性有機溶剤との混合物を用いることができ、これらの中では水と不活性有機溶剤との混合物を用いることが好ましい。

【0052】

不活性有機溶剤としては、例えばジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルおよびtert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコールおよびエチレングリコール等のアルコール類、エチルメチルケトンおよびイソブチルメチルケトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、ジ

メチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドン等のアミド類、およびそれらの混合物などが挙げられる。これらの不活性有機溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中では、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、およびそれらの混合物を用いることが好ましい。

【0053】

反応溶媒の好ましい具体例としては、水とトルエンとの混合物、水とトルエンとテトラヒドロフランとの混合物、水とトルエンとエタノールとの混合物を好適に用いることができる。

【0054】

反応溶媒の使用量は、反応に供する単量体の種類などによっても異なるが、通常、反応に供する単量体の合計の濃度が5～30質量%となる割合である。

【0055】

また、塩基化合物としては、例えばアルカリ金属ヒドロキシド、アルカリ土類金属ヒドロキシド、アルカリ金属カーボネート、アルカリ土類金属カーボネート、アルカリ金属アセテート、アルカリ土類金属アセテート、アルカリ金属ヒドロジェンカーボネート、アルカリ土類金属ヒドロジェンカーボネート、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、一級アミン、二級アミン、および三級アミンなどを用いることができる。

これらの中では、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属ヒドロキシド、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム等のアルカリ金属カーボネート、アルカリ金属ヒドロジェンカーボネートを用いることが好ましい。

【0056】

塩基化合物の使用量は、反応に供する単量体に係るホウ素誘導体官能基の合計のモル数に対して、好ましくは100～500mol%、特に好ましくは150～400mol%、更に好ましくは180～250mol%である。

【0057】

パラジウム触媒としては、パラジウム(0)錯体、パラジウム(II)塩を用いることができるが、パラジウム(0)錯体を用いることが好ましい。

これらの中では、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)を用いることが好ましい。

【0058】

パラジウム触媒の使用量は、通常、反応に供する単量体の合計のモル数に対して、0.01～5mol%、好ましくは0.05～3mol%、特に好ましくは0.1～1.5mol%である。

【0059】

反応温度は、0～200℃、好ましくは30～170℃、特に好ましくは50～150℃、更に特に好ましくは60～120℃である。

また、反応時間は、1～200時間、好ましくは5～150時間、特に好ましくは24～100時間である。

【0060】

スズキ法における重合処理によって得られた反応生成物に対しては、例えば分取ゲルパーミエーションクロマトグラフ法などによって低分子量成分を除去する後処理を行うことが好ましく、このような後処理を行うことにより、発光効率が一層高い有機EL素子を得ることができる。

【0061】

以上のような特定の共役系重合体よりなる有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、単独で、または、例えば燐光発光性を有する発光性材料と共に用いることにより、発光層や電荷輸送層などの機能性有機材料層を形成する材料として、有機EL素子を構

成するために用いられる。

【0062】

有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体を、単独で機能性有機材料層を形成する材料として、有機EL素子を構成するために用いる場合には、当該有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体には、必要に応じて、電子輸送性低分子化合物などの任意の添加物を加えることができる。

【0063】

電子輸送性低分子化合物としては、トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(A1q3)のような金属錯体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)のようなオキサジアゾール化合物、1-フェニル-2-ビフェニル-5-tert-ブチルフェニル-1,3,4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール化合物が挙げられ、特に、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)のようなオキサジアゾール化合物を用いることが好ましい。

【0064】

電子輸送性低分子化合物の含有割合は、有機EL素子形成用重合体100質量部に対して10~40質量部であることが好ましい。

【0065】

そして、有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、通常、適宜の有機溶剤に溶解されることによって有機EL素子形成用重合体溶液として利用される。この重合体溶液は、機能性有機材料層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、有機EL素子における機能性有機材料層を形成することができる。

このようにして得られる機能性有機材料層は、発光層として機能する層とされることができ、あるいは、電荷輸送層(正孔輸送層または電子輸送層)として機能する層とされることができ。

【0066】

有機EL素子形成用重合体溶液を調製するための有機溶剤としては、用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体を構成する特定の共役性重合体を溶解し得るものであれば特に限定されず、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が70~200℃程度の有機溶剤を用いることが好ましい。

【0067】

有機溶剤の使用割合は、特定の共役性重合体の種類によって異なるが、通常、特定の共役性重合体の濃度が0.5~10質量%となる割合である。

また、重合体溶液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

形成される機能性有機材料層の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmの範囲で選択される。

【0068】

このような有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体によれば、発光効率が高く、連続駆動中においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、しかも、機能性有機材料層を、インクジェット法などの湿式法により容易に形成することができる。

【0069】

<有機EL素子用重合体組成物>

本発明の有機EL素子用重合体組成物は、前述の特定の共役系重合体よりなる重合体成分と、三重項発光材料である錯体成分とを含有してなるものである。

【0070】

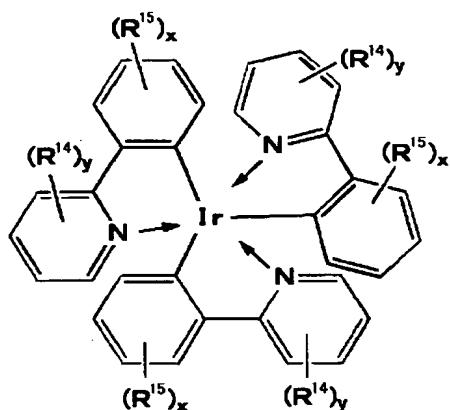
錯体成分を構成するイリジウム錯体化合物としては、イリジウムと、フェニルピリジン、フェニルピリミジン、ビピリジル、1-フェニルピラゾール、2-フェニルキノリン、2-フェニルベンゾチアゾール、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,4-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール、5-フェニル-2-(4-ピリジル)-1,3-オキサジアゾール、2-(2-ピリジル-チオフェン)-2-フェニル-4H-3,1-ベンズオキサジン-4 またはこれらの誘導体などの窒素原子含有芳香族化合物との錯体化合物を用いることができる。

このようなイリジウム錯体化合物の具体例としては、下記一般式(3)～下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0071】

【化8】

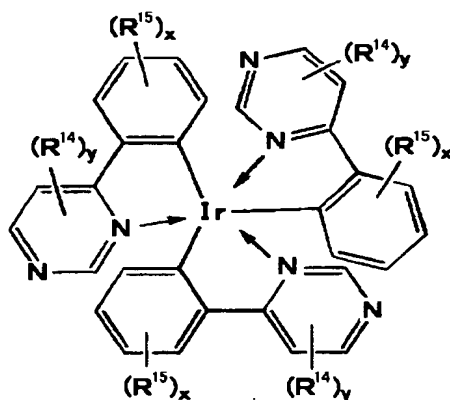
一般式(3)



【0072】

【化9】

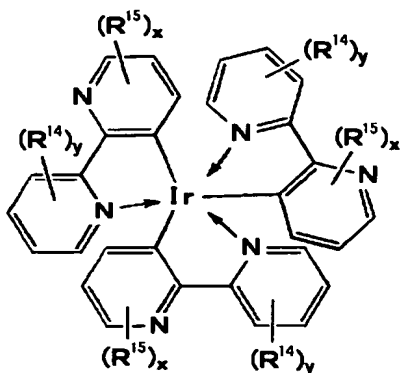
一般式(4)



【0073】

【化10】

一般式(5)



【0074】

上記一般式(3)～一般式(5)において、 R^{14} および R^{15} は、それぞれフッ素原子、アルキル基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 x は0～4の整数であり、 y は0～4の整数である。

【0075】

以上において、置換基 R^{14} または R^{15} に係るアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを挙げることができる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0076】

以上のうち、特に一般式(3)で表されるイリジウム錯体化合物(以下、「特定のイリジウム錯体化合物」という。)を用いることが好ましい。

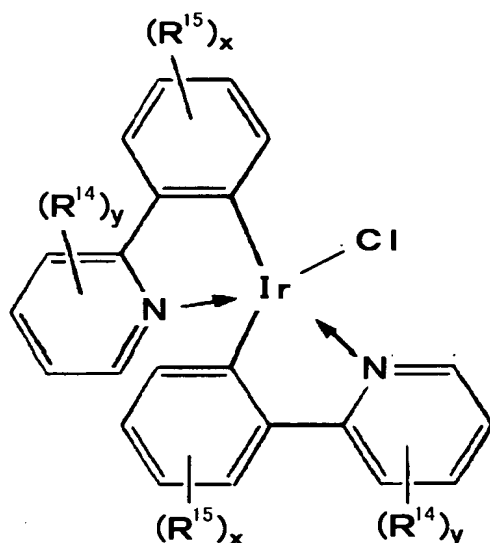
【0077】

この特定のイリジウム錯体化合物は、通常、下記一般式(6)で表される化合物と、下記一般式(7)で表される化合物とを極性溶媒の存在下に反応させることにより合成されるが、その場合に生ずる下記一般式(8)で表される特定の不純物化合物の含有量が1000ppm以下であることが重要である。

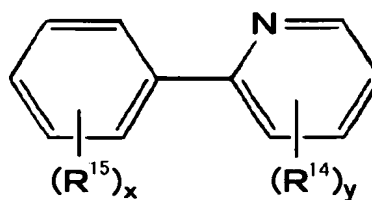
【0078】

【化 11】

一般式 (6)



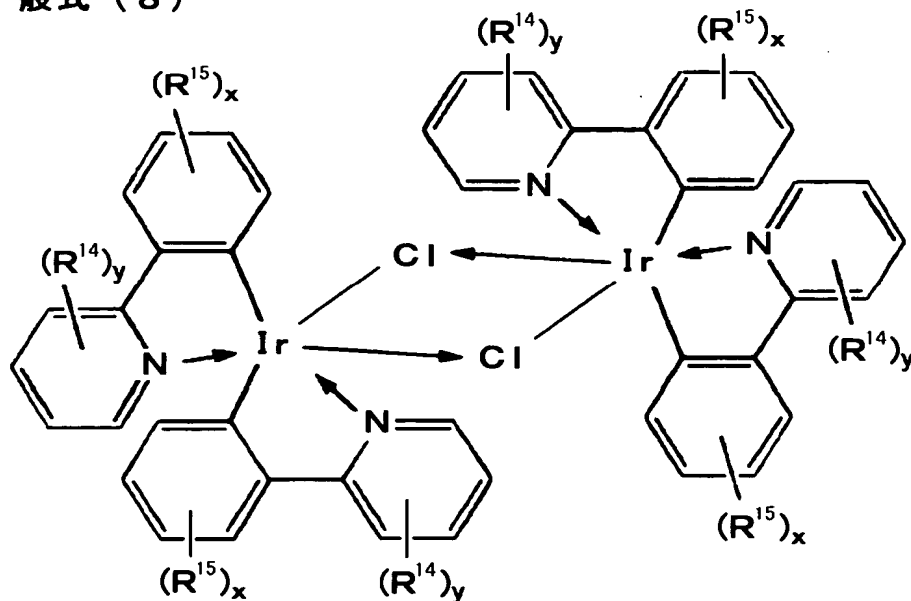
一般式 (7)



【0079】

【化 12】

一般式 (8)



【0080】

一般式 (6)、一般式 (7) および一般式 (8) において、 R^{14} および R^{15} は一般式 (3) と同じである。 x は 0 ~ 4 の整数であり、 y は 0 ~ 4 の整数である。

【0081】

上記の特定の不純物化合物の含有量が 1000 ppm 以下である特定のイリジウム錯体化合物は、上記の合成反応による反応生成物を精製することにより、得ることができる。

【0082】

特定のイリジウム錯体化合物において、上記の特定の不純物化合物の含有量が 1000

ppmを超える場合には、当該特定のイリジウム錯体化合物の有する発光性能が阻害されるため、発光輝度が高い有機EL素子を得ることが困難となる。

【0083】

本発明の有機EL素子用重合体組成物における錯体成分の含有割合は、重合体成分100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～10質量部である。この含有割合が0.1質量部未満である場合には、十分な発光を得ることが困難となることがある。一方、この割合が30質量部を超える場合には、錯体成分の含有割合が過剰であるために、発光の明るさが却って減少する濃度消光の現象が生じることがあるため、好ましくない。

【0084】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス用重合体組成物には、必要に応じて、例えば電子輸送性低分子化合物などの任意の添加物を加えることができる。ここで、電子輸送性低分子化合物としては、上記有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体を単独で用いる場合に使用することができるものを挙げるることができる。

【0085】

電子輸送性低分子化合物の含有割合は、重合体成分と錯体成分との合計100質量部に対して10～40質量部であることが好ましい。

【0086】

本発明の有機EL素子用重合体組成物は、通常、上記の特定の共役系重合体よりなる重合体成分と、錯体成分とを適宜の有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調製される。そして、この組成物溶液を、機能性有機材料層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、有機EL素子における機能性有機材料層を形成することができる。

このようにして得られる機能性有機材料層は、発光層として機能する層とされることができ、あるいは、電荷輸送層（正孔輸送層または電子輸送層）として機能する層とされることができ。

【0087】

ここで、組成物溶液を調製するための有機溶剤としては、用いられる重合体成分および錯体成分を溶解し得るものであれば特に限定されず、例えば上記重合体の調製に用いることができるものを、適宜用いることができる。

【0088】

有機溶剤の使用割合は、重合体成分および錯体成分の種類によって異なるが、通常、組成物溶液中の重合体成分および錯体成分の合計の濃度が0.5～10質量%となる割合である。

また、組成物溶液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

形成される機能性有機材料層の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10～200nm、好ましくは30～100nmの範囲で選択される。

【0089】

このような有機EL素子用重合体組成物によれば、発光効率が高く、連続駆動中においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。しかも、機能性有機材料層を、インクジェット法などの湿式法により容易に形成することができる。

【0090】

<有機EL素子>

図1は、本発明の有機EL素子の構成の一例を示す説明用断面図である。

図示する例の有機EL素子においては、透明基板1上に、正孔を供給する電極である陽極2が設けられ、この陽極2上に正孔注入輸送層3が設けられ、この正孔注入輸送層3上に発光層4が設けられ、この発光層4上にホールブロック層8が設けられ、このホールブロック層8上に電子注入層5が設けられ、この電子注入層5上に電子を供給する電極であ

る陰極6が設けられている。そして、陽極2および陰極6は、直流電源7に電氣的に接続される。

【0091】

上記の有機EL素子において、透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板または石英ガラス基板等を用いることができる。

陽極2を構成する材料としては、好ましくは、仕事関数の大きい例えば4 eV以上の透明性材料が用いられる。ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取り出すのに要する最小限の仕事の大きさをいう。陽極2としては、例えば、ITO (Indium Tin Oxide) 膜、酸化スズ (SnO₂) 膜、酸化銅 (CuO) 膜、酸化亜鉛 (ZnO) 膜等を用いることができる。

【0092】

正孔注入輸送層3は、正孔を効率よく発光層4に供給するために設けられたものであって、陽極2から正孔(ホール)を受け取って、発光層4に輸送する機能を有するものである。

この正孔注入輸送層3を構成する材料としては、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネートなどの電荷注入輸送材料を好適に用いることができる。

また、正孔注入輸送層3の厚みは、例えば10~200 nmである。

【0093】

発光層4は、電子とホールとを結合させ、その結合エネルギーを光として放射する機能を有するものであり、この発光層4は、本発明の有機EL素子用重合体組成物によって形成されている。

発光層4の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、5~200 nmの範囲で選択される。

【0094】

ホールブロック層8は、正孔注入輸送層3を介して発光層4に供給された正孔が電子注入層5に侵入することを抑制し、発光層4におけるホールと電子との再結合を促進させ、発光効率を向上させる機能を有するものである。

【0095】

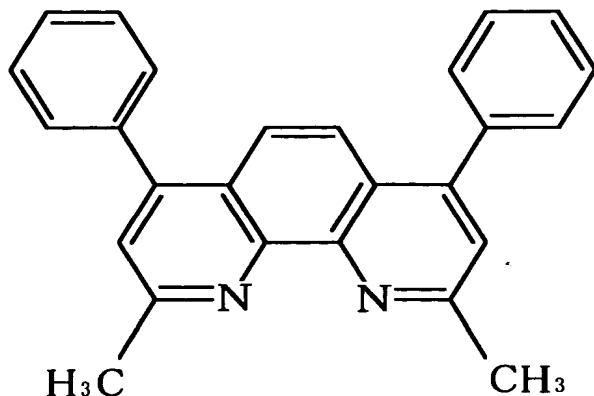
このホールブロック層8を構成する材料としては、例えば下記一般式(9)で表される2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バソクプロイン:BCP)、下記一般式(10)で表される1,3,5-トリ(フェニル-2-ベンゾイミダゾリル)ベンゼン(TPBI)などを好適に用いることができる。

また、ホールブロック層8の厚みは、例えば10~30 nmである。

【0096】

【化 13】

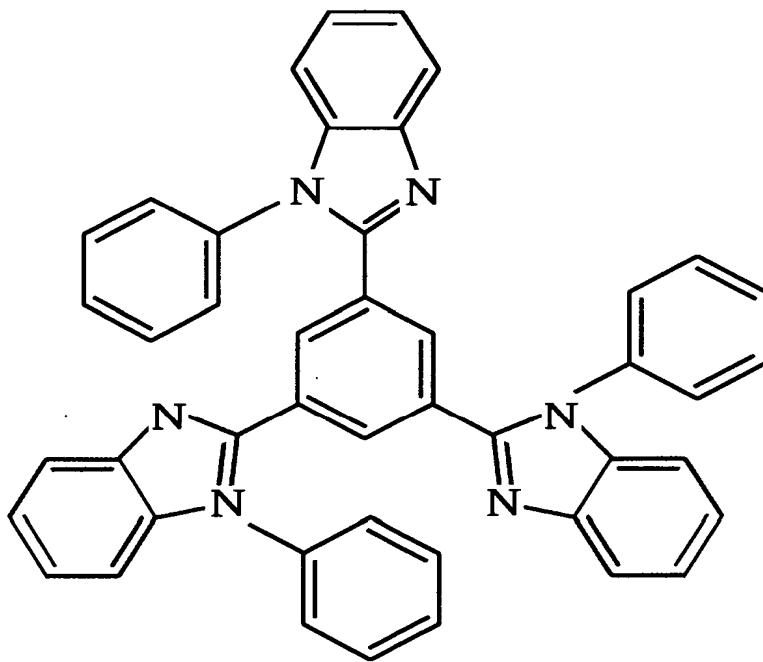
一般式(9)



【0097】

【化 14】

一般式(10)



【0098】

電子注入層 5 は、陰極 6 から受け取った電子をホールブロック層 8 を介して発光層 4 で輸送する機能を有するものである。この電子注入層 5 を構成する材料としては、バソフェナントロリン系材料とセシウムとの共蒸着系 (BPCs) を用いることが好ましく、その他の材料としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化ストロンチウム、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体等も用いることができる。

また、電子注入層 5 の厚みは、例えば 0.1 ~ 100 nm である。

【0099】

陰極 6 を構成する材料としては、仕事関数の小さい例えば 4 eV 以下のものが用いられる。陰極 6 の具体例としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜等を用いることができる。

また、陰極 6 の厚みは、材料の種類によって異なるが、通常、10～1,000 nm、好ましくは 50～200 nm である。

【0100】

本発明において、上記の有機 EL 素子は、例えば以下のようにして製造される。

先ず、透明基板 1 上に、陽極 2 を形成する。

陽極 2 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができる。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えば ITO 膜が形成されてなる市販の材料を用いることもできる。

【0101】

このようにして形成された陽極 2 上に、正孔注入輸送層 3 を形成する。

正孔注入輸送層 3 を形成する方法としては、具体的に、電荷注入輸送材料を適宜の溶剤に溶解することによって正孔注入輸送層形成液を調製し、この正孔注入輸送層形成液を、陽極 2 の表面に塗布し、得られた塗布膜に対して溶剤の除去処理を行うことによって正孔注入輸送層 3 を形成する手法を用いることができる。

【0102】

次いで、本発明の有機 EL 素子用重合体組成物を発光層形成液として用い、この発光層形成液を正孔注入輸送層 3 上に塗布し、得られた塗布膜を熱処理することにより、発光層 4 を形成する。

発光層形成液を塗布する方法としては、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

【0103】

そして、このようにして形成された発光層 4 上に、ホールブロック層 8 を形成すると共に、このホールブロック層 8 の上に電子注入層 5 を形成し、更に、この電子注入層 5 の上に、陰極 6 を形成することにより、図 1 に示す構成を有する有機 EL 素子が得られる。

【0104】

以上において、ホールブロック層 8、電子注入層 5 および陰極 6 を形成する方法としては、真空蒸着法などの乾式法を利用することができる。

【0105】

上記の有機 EL 素子においては、直流電源 7 により、陽極 2 と陰極 6 との間に直流電圧が印加されると、発光層 4 が発光し、この光は、正孔注入輸送層 3、陽極 2 および透明基板 1 を介して外部に放射される。

このような構成の有機 EL 素子によれば、発光層 4 が本発明の有機 EL 素子用重合体組成物によって形成されているため、高い発光輝度が得られ、しかも、連続駆動中においても安定性の高い発光が得られる。

【0106】

また、ホールブロック層 8 が配設されていることにより、陽極 2 からの正孔と陰極 2 からの電子とにおける結合が高い効率をもって実現され、その結果、高い発光輝度および発光効率が得られる。

【実施例】

【0107】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0108】

<合成例 1> (カルバゾール化合物 (1) の合成)

ジプロモカルバゾール 3.25 g (10 mmol) および炭酸カリウム 9.95 g (72 mmol) をジメチルホルムアミド 25 ml に溶解した系を 50℃ に加熱し、30 分間攪拌した。その後、当該系にオクチルブロマイド 1.93 g (10 mmol) を滴下し、

その後、24時間撹拌した。次いで、得られた反応スラリーに酢酸エチルを添加すると共に、当該反応スラリーを水および飽和食塩水で洗浄した。その後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去すると共に、加熱して真空ポンプで減圧することにより、未反応のオクチルブロマイドを除去した。

得られた粗生成物を、展開溶媒としてヘキサンと塩化メチレンの混合物（混合割合4:1）を利用したカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、収率89.9%で、上記式(A)で表されるN-オクチルジブロモカルバゾール（以下、「カルバゾール化合物(1)」ともいう。）3.927g（8.99mmol）を得た。

なお、得られたカルバゾール化合物(1)は、精製直後はオイル状を呈していたが、時間の経過と共に白色の固体へと変化した。

【0109】

<合成例2>（スピロフルオレン化合物(1)の合成）

<ジ^tブチルビフェニルの合成>

窒素雰囲気下において、プロモ^tブチルベンゼン25g（117mmol）、^tブチルフェニルボロン酸25g（140mmol）およびテトラキス（トリフェニルホスフィンパラジウム）5g（4.32mmol）をトルエン600mlに溶解すると共に、この系に、炭酸ナトリウム63.6g（600mmol）を水300mlに溶解して得られる水溶液を添加して、この混合系を90℃で30時間撹拌した。

得られた反応溶液に係る有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。

得られた粗生成物を、展開溶媒としてクロロホルムを利用したカラムクロマトグラフィーにより処理し、原点付近の触媒を取り除くことにより、収率92.2%でジ^tブチルビフェニル28.7g（107.8mmol）を得た。

【0110】

<プロモジ^tブチルビフェニルの合成>

四塩化炭素150mlに、ジ^tブチルビフェニル39.9g（150mmol）および触媒量の塩化鉄（III）を添加し、この系に、臭素26.4g（165mmol）を30分間かけて滴下した後、6時間還流した。得られた反応溶液を、チオ硫酸ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をエタノールで再結晶することにより、収率75.7%で、白色固体のプロモジ^tブチルビフェニル39.2g（113.6mmol）を得た。

【0111】

<2,7-ジブロモスピロフルオレンの合成>

窒素雰囲気下において、マグネシウム1.76g（68.6mmol）をエーテルに浸漬し、微量のジブロモエタンを添加してグリニア反応を開始した。そして、当該グリニア反応を途切れさせないように適宜ヒートガンで加熱しつつ、この系に、プロモジ^tブチルビフェニル20.5g（62.4mmol）をエーテル31mlに添加した溶液を滴下した。その後、当該系を40℃で3時間還流させてグリニア反応溶液を熟成させた。

次いで、窒素雰囲気下において、ジブロモフルオレノン20g（56.8mmol）をエーテル300mlに添加して得られた溶液に、室温に冷却したグリニア反応溶液をキャニュレーションにより滴下し、8時間還流させた後、塩化アンモニウム水溶液を添加して30分間撹拌した。その後、有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。そして、溶媒を減圧留去することにより得られたアルコール化合物に、酢酸200mlおよび濃塩酸1mlを添加して4時間還流させた。この反応溶液を冷却し、析出した結晶を濾別すると共に、得られた結晶をヘキサン中で12時間撹拌して不純物を溶出させることにより、収率44.3%で、上記式(B)で表される、白色固体の2,7-ジブロモスピロフルオレン（以下、「スピロフルオレン化合物(1)」ともいう。）16.2g（27.7mmol）を得た。

【0112】

<合成例3>（スピロフルオレン化合物(2)の合成）

<ジ¹ブチルスピロフルオレンのジボロン酸エステルの合成>

2, 7-ジプロモスピロフルオレン 10 g (17 mmol) を窒素雰囲気下においてテトラヒドロフラン 170 ml に溶解した溶液を、アセトンドライアイスバスを用いて -78℃ に冷却し、n-ブチリチウム (1.6 M ヘキサン溶液) 22.3 ml (35.7 mmol) を滴下した後、-78℃ で 1 時間攪拌した。次いで 2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン 7.87 ml (38.6 mmol) を滴下した後、バスを外して反応系を室温にまで上昇させながら 8 時間攪拌した。得られた反応溶液に飽和食塩水を添加して 30 分間攪拌した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。

得られた粗生成物を塩化メチレン/ヘキサンで再結晶することにより、収率 90% で、上記式 (C) で表される、ジ¹ブチルスピロフルオレンのジボロン酸エステル (以下、「スピロフルオレン化合物 (2)」ともいう。) を得た。

【0113】

<重合体調製例 1>

窒素雰囲気下において、カルバゾール化合物 (1) 1.33 mmol、スピロフルオレン化合物 (1) 0.67 mmol とスピロフルオレン化合物 (2) 2 mmol とに、テトラヒドロフラン 25 ml とエタノール 10 ml とを加え、この系に、濃度 1 M の炭酸カリウム水溶液 20 ml を加えて還流し、得られた溶液に、トルエン/テトラヒドロフラン混合溶液 5 ml にテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 50 mg を溶解した溶液を滴下して 24 時間還流した。得られた反応溶液を冷却した後、濾過し、残渣を希塩酸中で 2 時間還流した溶液を濾過し、得られた固体を少量のトルエンに溶解させ、この溶液を、大量のメタノールに投入することにより、沈殿物として重合体 (1) を得た。

得られた重合体 (1) についてゲルパーミエーションクロマトグラフ法による分子量測定を行ったところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で 50000 であり、また、比 M_w/M_n は 4.8 であった。

【0114】

<重合体調製例 2>

窒素雰囲気下において、カルバゾール化合物 (1) 0.8 mmol、スピロフルオレン化合物 (1) 1.2 mmol とスピロフルオレン化合物 (2) 2.0 mmol とに、テトラヒドロフラン 25 ml とエタノール 10 ml とを加え、この系に、濃度 1 M の炭酸カリウム水溶液 20 ml を加えて還流し、得られた溶液に、トルエン/テトラヒドロフラン混合溶液 5 ml にテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 50 mg を溶解した溶液を滴下して 24 時間還流した。得られた反応溶液を冷却した後、濾過し、残渣を希塩酸中で 2 時間還流した溶液を濾過し、得られた固体を少量のトルエンに溶解させ、この溶液を、大量のメタノールに投入することにより、沈殿物として重合体 (2) を得た。

【0115】

<重合体調製例 3>

重合体調製例 1 において得られた重合体 (1) をトルエンに溶解させ、このトルエン溶液にアセトンを、トルエンとアセトンの比率がトルエン:アセトン=1:1 となるように加え、これにより析出した不溶成分を濾別した。そして、濾過液を大量のアセトンに投入することにより、沈殿物として重合体 (3) を得た。

得られた重合体 (3) についてゲルパーミエーションクロマトグラフ法による分子量測定を行ったところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で 5000 であり、また、比 M_w/M_n は 1.3 であった。

【0116】

<重合体調製例 4>

重合体調製例 3 において濾別された不溶成分をトルエンに溶解させ、このトルエン溶液にアセトンを、トルエンとアセトンの比率がトルエン:アセトン=1.1:1 となるように加え、これにより析出した不溶成分を濾別した。そして、濾過液を大量のアセトンに投入することにより、沈殿物として重合体 (4) を得た。

得られた重合体(4)についてゲルパーミエーションクロマトグラフ法による分子量測定を行ったところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で30000であり、また、比 M_w/M_n は2.3であった。

【0117】

<重合体調製例5>

重合体調製例4において濾別された不溶成分をトルエンに溶解させ、このトルエン溶液にアセトンを、トルエンとアセトンの比率がトルエン：アセトン=1.5：1となるように加え、これにより析出した不溶成分を濾別した。そして、濾過液を大量のアセトンに投入することにより、沈殿物として重合体(5)を得た。

得られた重合体(5)についてゲルパーミエーションクロマトグラフ法による分子量測定を行ったところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で80000であり、また、比 M_w/M_n は2.1であった。

【0118】

<重合体調製例6>

窒素雰囲気下において、カルバゾール化合物(1) 2mmolと、スピロフルオレン化合物(1) 2mmolとに、テトラヒドロフラン25mlとエタノール10mlとを加え、この系に、濃度1Mの炭酸カリウム水溶液20mlを加えて還流し、得られた溶液に、トルエン/テトラヒドロフラン混合溶液5mlにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム50mgを溶解した溶液を滴下して24時間還流した。得られた反応溶液を冷却した後、濾過し、残渣を希塩酸中で2時間還流した溶液を濾過し、得られた固体を少量のトルエンに溶解させ、この溶液を、大量のメタノールに投入することにより、沈殿物として重合体(6)を得た。

【0119】

<実施例1>

(有機EL素子形成用重合体溶液の調製)

重合体(1) 10gに、シクロヘキサノンに固形分濃度が3質量%になるように添加し、この溶液をポアサイズが2.52 μ mのフィルターで濾過することにより、有機EL素子形成用重合体が有機溶剤中に溶解されてなる重合体溶液(1)を調製した。

【0120】

(有機EL素子の作製)

透明基板上にITO膜が形成されてなるITO基板を用意し、このITO基板を、中性洗剤、超純水、イソプロピルアルコール、超純水、アセトンをこの順に用いて超音波洗浄した後、更に紫外線-オゾン(UV/O₃)洗浄した。

洗浄を行ったITO基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/ PSS)溶液をスピンコート法によって塗布し、その後、得られた厚さ65nmの塗布膜を窒素雰囲気下において250℃で30分間乾燥することにより、正孔注入層を形成した。

【0121】

次いで、得られた正孔注入層の表面に、発光層形成液としての重合体溶液(1)をスピンコート法によって塗布し、得られた厚さ75nmの塗布膜を窒素雰囲気下において150℃で10分間乾燥することにより、発光層を形成した。

次いで、ITO基板上に正孔注入層および発光層がこの順に積層されてなる積層体を真空装置内に固定し、その後、当該真空装置内を 1×10^{-4} Pa以下にまで減圧し、バソフェナントロリンおよびセシウム(Cs)をモル比で3：1となる割合で共蒸着することにより、電子注入層を形成した。

そして、電子注入層の表面に、アルミニウムを蒸着して厚みが1000Åのアルミニウム膜を形成し、その後、ガラス材料によって封止することにより、有機EL素子(1)を製造した。

【0122】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(1)に対し、ITO膜を陽極とし、アルミニウム膜を陰極として直流電圧を電圧値が次第に大きくなるよう印加することによって電界をかけたところ、電圧4.8Vから発光が開始され、また、最大発光輝度が 1370 cd/m^2 であることが確認された。

更に、有機EL素子(1)に直流電圧10Vを印加して駆動させたときの発光輝度(以下、「加熱前輝度」ともいう。)を測定し、その後、当該有機EL素子(1)を 150°C で1時間加熱処理した後に、再び直流電圧10Vを印加して駆動させたときの発光輝度(以下、「加熱後輝度」ともいう。)を測定したところ、この加熱後輝度が、加熱前輝度と同様の大きさであることが確認された。

【0123】

<実施例2>

実施例1における有機EL素子を作製する工程において、発光層と電子注入層との間に厚さ10nmのホールブロック層を形成したこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子(2)を作製した。

具体的には、ITO基板上に正孔注入層および発光層がこの順に積層されてなる積層体を真空装置内に固定し、その後、当該真空装置内を、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下にまで減圧し、発光層の表面に一般式(9)で表される2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バソクプロイン:BCP)を蒸着することにより、ホールブロック層を形成した。

【0124】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(2)を、実施例1と同様の手法によって評価したところ、電圧4.2Vから発光が開始され、また、最大輝度が 3120 cd/m^2 であることが確認された。

更に、有機EL素子(2)における加熱後輝度が、加熱前輝度と同様の大きさであることが確認された。

【0125】

<実施例3>

実施例1における有機EL素子形成用重合体溶液を調製する工程において、重合体(1)に代えて重合体(2)を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体溶液(2)を得た。

そして、実施例2における有機EL素子を作製する工程において、重合体溶液(1)に代えてこの重合体溶液(2)を用いたこと以外は実施例2と同様にして、有機EL素子(3)を作製した。

【0126】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(3)を、実施例1と同様の手法によって評価したところ、電圧5.6Vから発光が開始され、また、最大輝度が 1470 cd/m^2 であることが確認された。

更に、有機EL素子(3)における加熱後輝度が、加熱前輝度と同様の大きさであることが確認された。

【0127】

<実施例4>

実施例1における有機EL素子形成用重合体溶液を調製する工程において、重合体(1)に代えて重合体(3)を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体溶液(3)を得た。

そして、実施例2における有機EL素子を作製する工程において、重合体溶液(1)に代えてこの重合体溶液(3)を用いたこと以外は実施例2と同様にして、有機EL素子(4)を作製した。

【0128】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(4)を、実施例1と同様の手法によって評価したところ、電圧4.0Vから発光が開始され、また、最大輝度が1900cd/m²であることが確認された。

更に、有機EL素子(4)における加熱後輝度が、加熱前輝度と同様の大きさであることが確認された。

【0129】

<実施例5>

実施例1における有機EL素子形成用重合体溶液を調製する工程において、重合体(1)に代えて重合体(4)を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体溶液(4)を得た。

そして、実施例2における有機EL素子を作製する工程において、重合体溶液(1)に代えてこの重合体溶液(4)を用いたこと以外は実施例2と同様にして有機EL素子(5)を作製した。

【0130】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(5)を、実施例1と同様の手法によって評価したところ、電圧4.0Vから発光が開始され、また、最大輝度が2960cd/m²であることが確認された。

更に、有機EL素子(5)における加熱後輝度が、加熱前輝度と同様の大きさであることが確認された。

【0131】

<実施例6>

実施例1における有機EL素子形成用重合体溶液を調製する工程において、重合体(1)に代えて重合体(5)を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体溶液(5)を得た。

そして、実施例2における有機EL素子を作製する工程において、重合体溶液(1)に代えて重合体溶液(5)を用いたこと以外は実施例2と同様にして有機EL素子(6)を作製した。

【0132】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(6)を、実施例1と同様の手法によって評価したところ、電圧4.2Vから発光が開始され、また、最大輝度が4060cd/m²であることが確認された。

更に、有機EL素子(6)における加熱後輝度が、加熱前輝度と同様の大きさであることが確認された。

【0133】

<実施例7>

実施例1における有機EL素子形成用重合体溶液を調製する工程において、重合体(1)に代えて重合体(6)を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合体溶液(6)を得た。

そして、実施例1における有機EL素子を作製する工程において、重合体溶液(1)に代えて重合体溶液(6)を用いたこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子(7)を作製した。

【0134】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子(7)を、実施例1と同様の手法によって評価したところ、電圧8.6Vから発光が開始され、また、最大輝度が735cd/m²であることが確認された。

【0135】

<実施例 8>

実施例 2 における有機 EL 素子を作製する工程において、重合体溶液 (1) に代えて実施例 7 において得られた重合体溶液 (6) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして有機 EL 素子 (8) を作製した。

【0136】

(有機 EL 素子の評価)

得られた有機 EL 素子 (8) を、実施例 1 と同様の手法によって評価したところ、電圧 7.3 V から発光が開始され、また、最大輝度が 740 cd/m^2 であることが確認された。

【0137】

<実施例 9>

(有機 EL 素子用重合体組成物溶液の調製)

重合体 (1) 10 g と、この重合体 (1) に対して 4 mol % の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (一般式 (3) において、x および y が 0 である化合物) とを混合した系に、シクロヘキサノンを固形分濃度が 3 質量% になるように添加し、この溶液をポアサイズが $2.52 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過することにより、有機 EL 素子用重合体組成物が有機溶剤中に溶解されてなる組成物溶液 (1) を得た。

そして、実施例 1 における有機 EL 素子を作製する工程において、重合体溶液 (1) に代えて組成物溶液 (1) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子 (9) を作製した。

【0138】

(有機 EL 素子の評価)

得られた有機 EL 素子 (9) を、実施例 1 と同様の手法によって発光させたところ、発光波長 515 nm の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に由来のスペクトルが得られた。

【0139】

以上の結果から、特定のカルバゾール構造単位と、特定のスピロフルオレン構造単位とを特定の比率で含有する共役系共重合体を、発光層を構成する材料として用いることにより、湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができることが確認された。

【0140】

また、特定のカルバゾール構造単位と、特定のスピロフルオレン構造単位とを特定の比率で含有する共役系共重合体よりなる重合体成分と、三重項発光材料であるイリジウム錯体化合物よりなる錯体成分とからなる組成物を、発光層を構成する材料として用いることにより、湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができることが確認された。

【0141】

また、実施例 9 に係る有機 EL 素子 (9) においては、発光波長 515 nm の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に由来のスペクトルが得られたことから、組成物溶液 (1) を構成する重合体成分に係るホストポリマーからは発光が得られずにホストポリマーから $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ にエネルギー移動が生じていることが確認された。

【0142】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、特定のカルバゾール構造単位と、特定のスピロフルオレン構造単位とを有する共役系共重合体よりなるものであることから、湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも発光輝度が高く、連続駆動中においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0143】

そして、共役系共重合体が、特定のカルバゾール構造単位と、特定のスピロフルオレン

構造単位とを特定の比率で含有するものである場合には、更に発光輝度が高く、連続駆動中においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0144】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物は、上記の有機材料を構成する共役系重合体を重合体成分として有し、この重合体成分と、三重項発光材料であるイリジウム錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなるものであることから、湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0145】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物により形成された機能性有機材料層を備えてなるものであることから、発光輝度が高く、連続駆動においても安定的な発光を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0146】

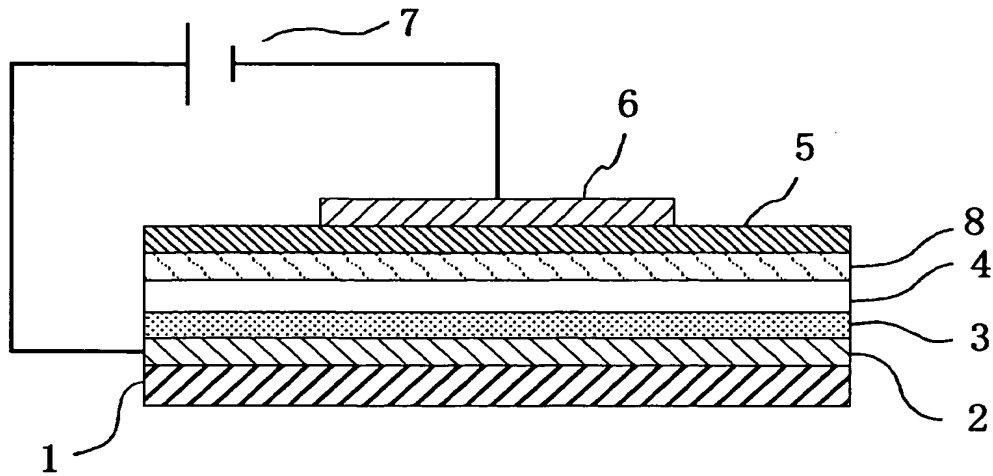
【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。

【符号の説明】

【0147】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入層
- 6 陰極
- 7 直流電源
- 8 ホールブロック層

【書類名】図面
【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 湿式法によって薄膜を形成することができ、発光輝度が高く連続駆動においても安定的な発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることのできる有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体および有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物、並びに、当該有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 重合体は特定の構造単位を主鎖に有することを特徴とする。また、有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体は、当該重合体よりなり、エレクトロルミネッセンス素子を構成するために用いられることを特徴とし、有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物は、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子形成用重合体よりなる重合体成分と、三重項発光材料であるイリジウム錯体よりなる錯体成分を含有してなることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 8 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 9 月 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名	J S R 株式会社